

CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP2117954

Publication date: 1990-05-02

Inventor: YUKIMOTO SADA0; HIROSE TOSHIBUMI;
WAKABAYASHI HIROSHI; ISAYAMA
KATSUHIKO

Applicant: KANEGAFUCHI CHEMICAL IND

Classification:






- international: C08K5/00; C08K5/01; C08K5/54;
C08L33/00; C08L33/04; C08L47/00;
C08L63/00; C08L63/10; C08L67/08;
C08L71/02; C08L83/02; C08L83/10;
C08L91/00; C08L101/02; C08K5/00;
C08L33/00; C08L47/00; C08L63/00;
C08L67/00; C08L71/00; C08L83/00;
C08L91/00; C08L101/00; (IPC1-7):
C08K5/00; C08K5/54; C08L71/02

- European: C08K5/54

Application number: JP19880144014 19880610

Priority number(s): JP19880144014 19880610

Also published as:

 EP0345800 (A2)
 US5011900 (A1)
 EP0345800 (A3)
 EP0345800 (B1)
 AU614624B (B2)

Report a data error here

Abstract of JP2117954

PURPOSE: To provide the title composition of low modulus, improved in coatability for alkyd coatings and resistance to dust adherability, a reactive Si group-contg. oxyalkylene polymer, silanol group-contg. compound and air oxidation-curable unsaturated group-contg. compound. **CONSTITUTION:** The objective composition comprising (A) 100 pts.wt. of an oxyalkylene polymer having Si-linked OH and/or hydrolyzable group and also having at least one Si-contg. group crosslinkable by forming siloxane linkage (pref. at the molecular chain end), (B) 0.1-20 (Pref. 0.5-10) pts.wt. of a compound having in the molecule at least one silanol group and/or a compound capable of forming said compound by reaction with water [pref. (C₆H₅)₃SiOH], and (C) 0.1-20 (pref. 1-10) pts.wt. of a compound having in the molecule air oxidation- curable unsaturated group (pref. tung oil or liquid 1,2-polybutadiene).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-117954

⑪ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)5月2日

C 08 L 71/02
C 08 K 5/00
5/54

LQC

7311-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 硬化性組成物

⑮ 特 願 昭63-144014

⑯ 出 願 昭63(1988)6月10日

⑰ 発 明 者 行 本 定 生 兵庫県神戸市垂水区本多町5丁目1番174-202
⑰ 発 明 者 広 瀬 俊 文 兵庫県神戸市須磨区神の谷7-2-3
⑰ 発 明 者 若 林 宏 兵庫県神戸市垂水区舞子台2丁目8番B-102
⑰ 発 明 者 諫 山 克 彦 兵庫県神戸市北区筑紫が丘4-8-7
⑱ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
⑲ 代 理 人 弁理士 朝日奈 宗太 外1名

日 月 年 日 月 年

1 発明の名称

硬化性組成物

2 特許請求の範囲

- 1 (A) ケイ素原子に結合した水酸基および(または)加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋しうるケイ素含有基を少なくとも1個有するオキシアルキレン系重合体 100重量部、
 - (B) 分子内に1個のシラノール基を有する化合物および(または)水分と反応して分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成しうる化合物 0.1 ~ 20重量部および
 - (C) 空気酸化硬化型の不飽和基を含有する化合物 0.1 ~ 20重量部
- からなる硬化性組成物。

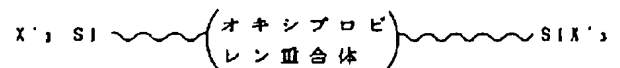
3 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明はケイ素原子に結合した水酸基および(または)加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋しうるケイ素含有基を有するオキシアルキレン系重合体を含有する硬化性組成物に関する。

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】

ケイ素原子に結合した水酸基および(または)加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋しうるケイ素含有基(以下、反応性ケイ素基ともいう)を有するオキシアルキレン系重合体は特開昭62-73998号公報などに開示されており、その代表的な例は一般式:



(式中、X'はメトキシ基などの加水分解性基)で表わされる重合体である。

反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン系

重合体は、室温硬化性シリコンゴムのように室温で空気中の湿気などの作用で重合体間にシロキサン結合(Si-O-Si)を形成することによって硬化し、ゴム状硬化物を与える。この硬化物は大きい伸び、低いモジュラス、大きい破断強度などのすぐれた引張特性、すぐれた接着性、塗料の塗装性などを有するため、シーラント、接着剤などの用途に使用されている。

反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン系重合体の硬化物は上記のようなすぐれた特徴を有しているけれども、シーラントなどに用いられるばあいには、通常低いモジュラスを有することが望まれることが多い。またこの硬化物は良好な塗料の塗装性を有するけれども、アルキッド塗料と呼ばれる塗料を用いたばあいには、塗料が乾燥・硬化しにくいという欠点を有している。さらにこの硬化物は表面にほこりが付着しやすく美観を損うため、硬化物がシーラントや塗料として用いられることが困難なばあいもある。特開昭61-34066号公報に開示されている

ように、本発明者らは低いモジュラスを有する反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン系重合体の硬化物を与える組成物として、該重合体と分子内に1個のシラノール基を有する化合物および(または)水分と反応して分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成しうる化合物(以下、1価シラノール系化合物ともいう)からなる組成物を提案している。

しかしながら該組成物の硬化物のアルキッド塗料の塗装性やほこりの付着性は1価シラノール系化合物なしの組成物の硬化物に比較し、さらに悪化する傾向にある。

本発明の目的はアルキッド塗料の塗装性が改善され、かつ低モジュラスの硬化物を与える反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン系重合体を含む組成物をうることにある。

本発明の他の目的はほこりの付着性が改善され、かつ低モジュラスの硬化物を与える反応性ケイ素基を有するオキシアルキレン系重合体を含む組成物をうることにある。

[課題を解決するための手段]

本発明は

(A)ケイ素原子に結合した水酸基および(または)加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋しうるケイ素含有基を少なくとも1個有するオキシアルキレン系重合体 100部(重量部、以下同様)、

(B)分子内に1個のシラノール基を有する化合物および(または)水分と反応して分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成しうる化合物0.1~20部および

(C)空気酸化硬化型の不飽和基を含有する化合物0.1~20部

からなる硬化性組成物に関する。

空気酸化硬化型の不飽和基を含有する化合物は空気中の酸素によって架橋反応などにより硬化する化合物であり、硬化後は比較的剛直な硬化物となる。したがって、低いモジュラスを有する硬化物を与える硬化性組成物をうることを目的とするばあいには、この組成物中にモジュ

ラスを高くすると考えられる空気酸化硬化型の不飽和基を含有する化合物を添加することは、通常ありえないことである。

しかしながら、本発明の組成物は空気酸化硬化型の不飽和基を含有する化合物を添加しても、添加しないばあいと比べて硬化物のモジュラスをほとんどもとのままに保ち、かつほこりの付着性が改善される。

さらに、本発明の組成物の硬化物はほこりの付着性のみならず、アルキッド塗料の硬化性も改善しうる。

[実施例]

本発明に用いる反応性ケイ素基を少なくとも1個有するオキシアルキレン系重合体(以下、オキシアルキレン系重合体(A)という)は、特公昭45-38319号、同48-12154号、同49-32873号、特開昭50-158599号、同51-73581号、同54-6096号、同55-82123号、同55-123820号、同55-125121号、同55-131022号、同55-135135号、同55-137129号の各公報などに提案されて

いる重合体である。

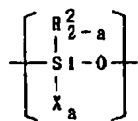
オキシアルキレン系重合体(A)の分子鎖は、本質的に一般式：



(式中、 R^1 は炭素数1~12の置換または非置換の2価の炭化水素基)で示される繰返し単位を有するものである。オキシアルキレン系重合体の主鎖は一般式： $-R^1-O-$ で示される繰返し単位のみからなっているとしてもよいが、他の繰返し単位などを含有しているとしてもよい。他の繰返し単位などを含有するばあい、一般式： $-R^1-O-$ で示される繰返し単位が重合体の80%(重量%、以下同様)以上、さらには80%以上であるのが好ましい。

R^1 としては、炭素数2~5の置換または非置換の2価の脂肪族炭化水素基、とくに炭素数3~4の脂肪族炭化水素基が好ましい。また、 R^1 の具体例としては、

でもよい、 X は水酸基または加水分解性基であり、 X が2個以上存在するとき X は異なっているとしてもよい、 a は0、1または2、 b は0、1、2または3であり、かつ $b+(aの総和) \geq 1$ 、 n は0~19の整数であり、 n が2以上のばあい

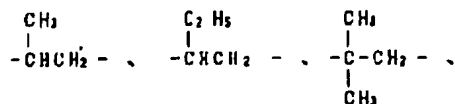


における a は同じである必要はない)で表わされる基があげられる。一般式(I)で表わされる反応性ケイ素基のうちでは経済性などの点から一般式(II)：



(式中、 R^2 は前記に同じ、 d は1、2または3)で表わされる基が好ましい。

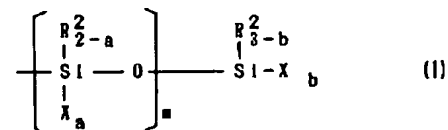
一般式(II)における X の1種である加水分解性基の具体例としては、ハロゲン原子、水素原子、



$-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ などがあげられるが、とくに

$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -CHCH_2- \end{array}$ が好ましい。前記オキシアルキレン系重合体(A)の分子鎖は1種だけの繰返し単位からなっているとしてもよく、2種以上の繰返し単位からなっているとしてもよい。

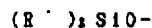
オキシアルキレン系重合体(A)における反応性ケイ素基はよく知られた官能基であり、室温においても架橋しうるという特徴を有している。この反応性ケイ素基の代表例としては、一般式(I)：



(式中、 R^2 は炭素数1~40の1価の有機基で、 R^2 が2個以上存在するとき R^2 は異なっている

アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基などがあげられる。これらのうちでは加水分解性がマイルドであるという点からメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基が好ましい。

また一般式(I)における R^2 としては、炭素数1~40の置換または非置換の炭化水素基やトリオルガノシロキシ基が例示される。 R^2 の代表例としては、たとえばメチル基、エチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基や、トリメチルシロキシ基などの一般式：



(R' は炭素数1~20の1価の有機基で、3個の R' は同じである必要はない)で示されるトリオルガノシロキシ基などがあげられる。これらのうちではメチル基がとくに好ましい。

オキシアルキレン系重合体(A)中の反応性ケ

イ素基の個数は1個以上あればよいが、十分な硬化性をうるという点からすると平均1.1個以上、さらには1.5~4個が好ましい。また反応性ケイ素基はオキシアルキレン系重合体(A)の分子鎖末端に存在するのが好ましい。

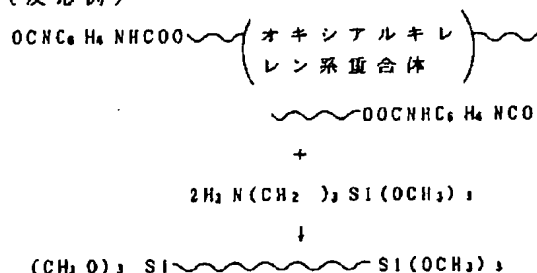
オキシアルキレン系重合体(A)の数平均分子量は3,000~30,000のものが好ましく、5,000~15,000のものがさらに好ましい。オキシアルキレン系重合体(A)は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

オキシアルキレン系重合体(A)は種々の方法で製造することができる。このような方法の例としては、ある官能基(Y基という)を有するオキシアルキレン系重合体とY基と反応しうる官能基(Y'基という)および反応性ケイ素基を有する化合物とを反応させ、反応性ケイ素基をオキシアルキレン系重合体中に導入する方法があげられる。

このような方法の具体例として

①不飽和基を有するオキシアルキレン系重合体

(反応例)

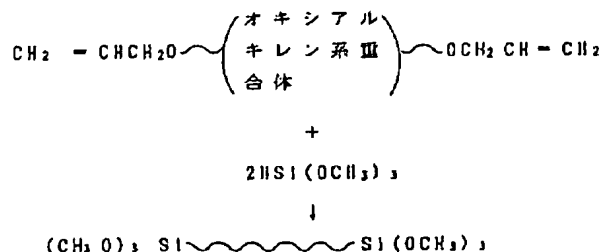


④水酸基を有するオキシアルキレン系重合体と $\text{OCN}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ のようなイソシアネート基および反応性ケイ素基を有する化合物とを反応させる方法

などがあげられる。これらの方法のなかでは不飽和基を有するオキシアルキレン系重合体とヒドロシラン化合物とを反応させる方法がよく用いられている。不飽和基を有するオキシアルキレン系重合体は、特開昭54-8087号公報に開示されているように、水酸基を有するオキシアルキレン系重合体の水酸基を利用して不飽和基を導入する方法などによってうることができる。

と $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ のような加水分解性基を有するヒドロシラン化合物とを、VIII族遷移金属化合物などを触媒として反応(ヒドロシリル化)させる方法

(反応例)



②不飽和基を有するオキシアルキレン系重合体と $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ のようなメルカプト基および反応性ケイ素基を有する化合物とを付加反応させる方法

③イソシアネート基を有するオキシアルキレン系重合体と $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ のような活性水素基および反応性ケイ素基を有する化合物とを反応させる方法

本発明に用いるオキシアルキレン系重合体(A)は上記の方法でえられたものに限定されるものではなく、他のいかなる方法でえられた重合体であっても用いることができる。またオキシアルキレン系重合体(A)の存在化にビニル単量体などの重合性単量体を重合させてえられる重合体や、水酸基を有するオキシアルキレン重合体の存在下に重合性単量体を重合させてえられる重合体にさらに反応性ケイ素基を導入した重合体のような重合体類などが変性された重合体も、本発明のオキシアルキレン系重合体(A)に含まれる重合体である。

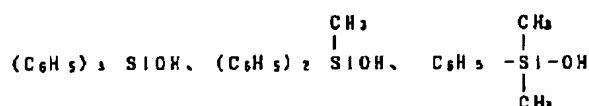
本発明の組成物には、分子内に1個のシラノール基を有する化合物および(または)水分と反応して分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成しうる化合物(1価シラノール系化合物)が用いられる。この成分はオキシアルキレン系重合体(A)の硬化物のモジュラスを低下させるという効果を有している。またこの成分は容易に入手することができ、かつ単にオキ

シアリキレン系重合体(A)に添加するだけで上記の効果がえられるというすぐれた特徴を有している。

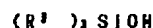
1価シラノール系化合物のうちの1種である、分子中に1個のシラノール基を有する化合物としては、 $\geq \text{SiOH}$ 基を分子中に1個有する化合物である限りとくに制限なく使用しうる。前記化合物の具体例としては、たとえば

$(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{SiOH}$ 、

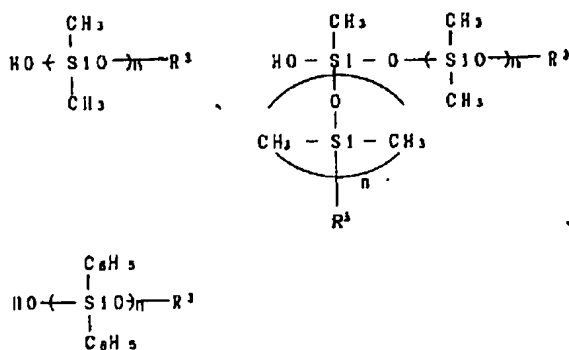
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SiOH}$ 、



のような一般式：

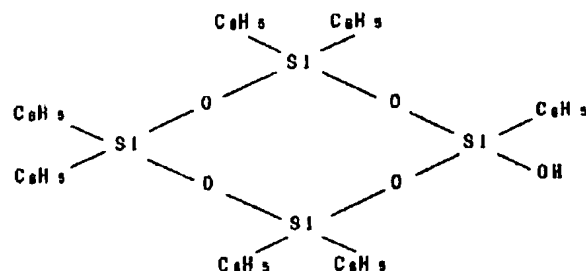
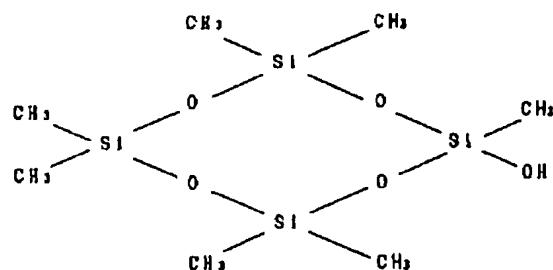


(式中、 R^1 は同種または異種の炭素数1~20の置換もしくは非置換のアルキル基またはアリール基)で表わされる化合物、



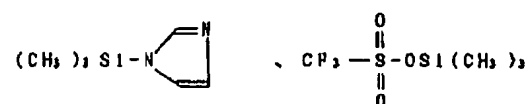
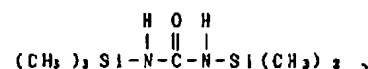
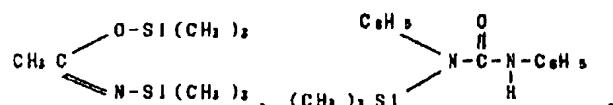
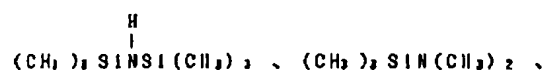
(式中、 R^1 は前記と同じ、 n は0または1~40の整数)のようなシラノール基を含有する鎖状ポリシロキサン化合物などがあげられる。これらの化合物のうちでは、 $\geq \text{SiOH}$ 基含量の高いものほど同一添加量での効果が大きく、この点からは $(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{SiOH}$ などが好ましい。また取扱い易さ、空気中での安定性という点からは $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOH}$ が好ましい。

水分と反応して分子内に1個のシラノール基を有する化合物を生成しうる化合物としては、

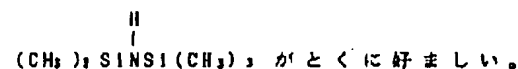


のようなシラノール基を含有する環状ポリシロキサン化合物、

いわゆるシリル化剤として知られている



などがあげられ、好適に使用されうるが、加水分解生成物の $\geq \text{SiOH}$ 含量が多いという点からは



これらの化合物が硬化物の引張り物性の改善、すなわち低モジュラス・高伸び化に効果がある。

のは、これらの化合物がオキシアルキレン系重合体(A)中の反応性ケイ素基と反応し、キャッピングすることにより該重合体硬化物の架橋点の数が減少し、架橋点間分子量が増大し、結果として低モジュラス・高伸び化が達成されるためと考えられる。

1個シラノール系化合物の添加量は、一般にオキシアルキレン系重合体(A)100部に対して0.1~20部、好ましくは0.5~10部であるが、オキシアルキレン系重合体(A)中に含有される反応性ケイ素基に対し、シラノール当量(≧SiOH)で計算して添加量を決定することもできる。通常は反応性ケイ素基に対して、シラノール基当量で0.1~0.9倍になるようにすればよい。ただし、該化合物により完全にキャップされずに残る反応性ケイ素基の数が、オキシアルキレン系重合体(A)の分子内に少なくとも1個は残るようにするのが好ましい。シラノール基当量で0.9倍をこえて使用することも可能であるが、経済性からみて有利でない。

化合物が主体となるように共重合させてえられるNBR、SBRなどの液状重合体や、さらにはそれらの各種変性物(マレイン化変性物、ポイル油変性物など)などがあげられる。これらの液状ジエン系重合体のうちでは液状ポリブタジエンが好ましく、液状-1,2-ポリブタジエンがさらに好ましい。

空気酸化硬化型化合物は単独でも用いてもよく、2種以上併用してもよい。

空気酸化硬化型化合物の使用量はオキシアルキレン系重合体(A)100部に対して0.1~20部が好ましく、さらに好ましくは1~10部である。前記使用量が0.1部未満になると空気酸化硬化型化合物を用いる目的であるほこり付着性やアルキッド系塗料の乾燥性の改善が充分でなくなり、20部をこえると硬化物の引張り特性などが損なわれる傾向が生ずる。

本発明の組成物には、必要に応じて、硬化促進剤、可塑剤、充填剤、その他の添加剤などを加えて使用してもよい。

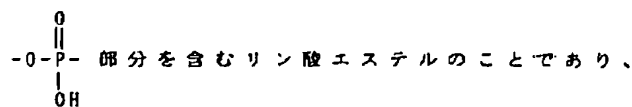
本発明に使用される分子内に空気酸化硬化型の不飽和基を含有する化合物(以下、不飽和基含有化合物という)としては、桐油、あまに油などで代表される乾性油や、該化合物を変性してえられる各種アルキッド樹脂；乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコーン樹脂；1,2-ポリブタジエン、1,4-ポリブタジエン、C₅~C₈ジエンの重合体や共重合体、さらには該重合体や共重合体の各種変性物(マレイン化変性物、ポイル油変性物など)などが具体例としてあげられるが、これらのうちでは桐油、ジエン系重合体のうちの液状物(液状ジエン系重合体)やその変性物がとくに好ましい。

前記液状ジエン系重合体の具体例としては、ブタジエン、クロロブレン、イソブレン、1,3-ペンタジエンなどのジエン系化合物を重合または共重合させてえられる液状重合体や、これらジエン系化合物と共重合性を有するアクリロニトリル、スチレンなどの単量体とをジエン系化

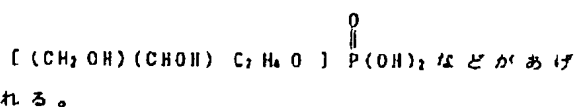
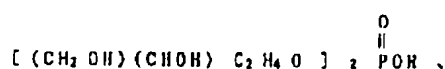
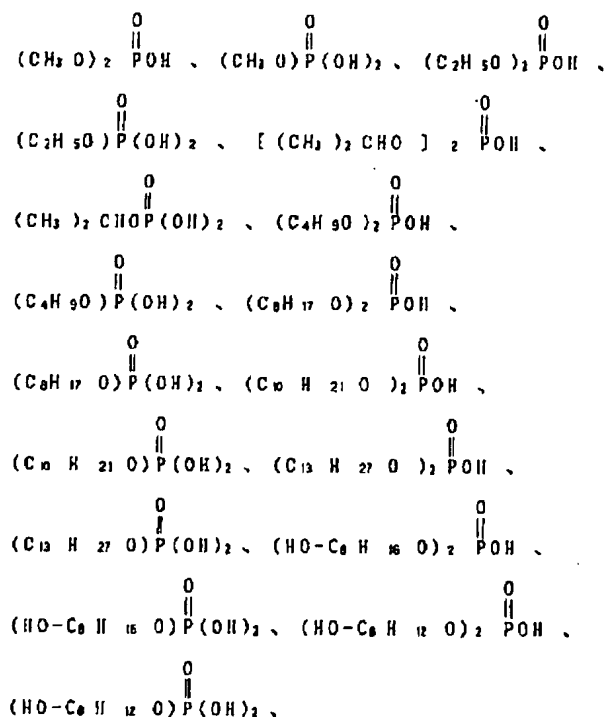
本発明に使用しうる硬化促進剤としては、たとえば有機スズ化合物、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルとアミンとの反応物、飽和または不飽和の多価カルボン酸またはその酸無水物、有機チタネート化合物などがあげられる。

前記有機スズ化合物の具体例としては、ジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジマレエート、ジブチルスズフクレート、オクチル酸スズ、ジブチルスズメトキシドなどがあげられる。

また前記酸性リン酸エステルとは、



たとえば(R⁴O)_d- $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}- \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ (OH)_{g-d}(式中、dは1または2、R⁴は有機基を示す)で示される有機酸性リン酸エステルなど、具体的には



さらに前記有機チタネート化合物としては、たとえばテトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、トリエタノールアミンチタネートなどのチタン酸エステルがあげられる。

硬化促進剤を用いるばあいの使用量はオキシアルキレン系重合体(A)100部に対し0.1～10部の範囲で用いるのが好ましい。

本発明に使用しうる可塑剤として、一般によく用いられるジオクチルフタレートなどの低分子可塑剤、高分子可塑剤あるいは高粘度可塑剤を用いることができる。これらのなかでは高

分子可塑剤や高粘度可塑剤を用いると低分子可塑剤を用いたばあいより本発明の組成物の硬化物へのアルキッド塗料の塗装性がきわめてすぐれたものになる。

前記低分子可塑剤の具体例としては、ジブチルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレートなどのフタル酸エステル類；ジオクチルアジベート、ジオクチルセバケートなどの非芳香族2塩基酸エステル類；トリクレンジルホスフェート、トリブチルホスフェートなどのリン酸エステル類などをあげることができる。

前記高分子可塑剤としては、分子量500～15,000、さらには750～12,500、とくには1,000～10,000のものが好ましい。

このような高分子可塑剤の具体例としては、たとえば2塩基酸と2価アルコールとのポリエステル類などのポリエステル系可塑剤；ポリブピレングリコールやその誘導体などのポリエ

ーテル類；ポリ-α-メチルスチレン、ポリスチレンなどのポリスチレン類；ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレンなどのポリジエン類；ポリブテン、水添ポリブテンなどのポリオレフィン類などがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらの中ではポリエステル系可塑剤、ポリエーテル類、ポリスチレン類、ポリブタジエン、ポリブテンなど、とくにポリエーテル類は、アルキッド系塗料の乾燥性を改善しうる点以外にオキシアルキレン系重合体(A)との相溶性がよい、組成物の粘度を低下させ、作業性にすぐれる、硬化物を低弾性率化、高伸び化しうるなどの点から好ましい可塑剤である。

前記ポリエーテル類のうちでは数平均分子量4,500以上のものが好ましく、5,000～10,000のものがことに好ましい。

また分子末端の数が少ないか、分子末端に水酸基の少ないものが、塗装されたアルキッド系

塗料の乾燥性がよくなるという点から好ましく、分子末端に実質的に水酸基を含有しないものがさらに好ましい。同様の理由から、末端がアルキルエーテル基、アリルエーテル基、アリアルエーテル基などになっているものがより好ましい。さらに、数平均分子量 1,000以下の成分の割合が10% (GPC法により測定した値からの割合、以下同様) 以下のものが、アルキッド系塗料の乾燥性がよくなるため好ましく、5%以下であるのがことに好ましい。また、ポリエーテル類の分子量は、分布の狭いもの、すなわち重量平均分子量(M_w) / 数平均分子量(M_n) が小さいものが低分子量成分の割合が少ないので塗装されたアルキッド系塗料の乾燥性がよくなるという点から好ましく、 M_w/M_n が2以下のものがより好ましく、1.3以下のものがさらに好ましい。

このようなポリエーテル類の具体例としては、たとえば数平均分子量が4000以上であり、分子量分布が狭いか、分子量 1,000以下の含量が少

量な炭化パラフィンなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。これらのうちではトリアリールジエタン、その異性体混合物などが好ましい。

前記可塑剤は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。なお、それら可塑剤はオキシアルキレン系重合体(A)製造時に溶剤などとして配合しておいてもよい。

可塑剤を使用するばあい、使用量はオキシアルキレン系重合体(A) 100部に対して1~150部が好ましく、さらに好ましくは10~120部、とくに好ましくは20~100部である。

前記充填剤としては、たとえば重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、シリカ、酸化チタン、ケイ酸アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、カーボンブラックなどがあげられる。

充填剤を用いるばあい、その使用量はオキシアルキレン系重合体(A) 100部に対して10~300部の範囲が好ましい。

ないポリオキシプロピレングリコール、該ポリオキシプロピレングリコールの片末端、好ましくは両末端がアルキルエーテル結合、アルキルフェニルエーテル結合、アルケニルエーテル結合、アリルエーテル結合などにより水酸基が封鎖されているもの、ウレタン結合、エステル結合、尿素結合、アミド結合、カーボネート結合などの結合によりアルキル基、アリアル基、アルケニル基などの基で水酸基が封鎖されているものなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

前記高粘度可塑剤は25℃での粘度が8 P程度以上、好ましくは20~300 P程度であるかぎり分子量などにはとくに限定はないが、一般に分子量が増加するにしたがって粘度も増加するため、通常、高分子可塑剤の多くは高粘度可塑剤ともなる。

高分子可塑剤以外の高粘度可塑剤の具体例としては、たとえばトリアリールジエタン、その異性体混合物、1-フェニル-1-キシリルエタン、

前記その他の添加剤としては、たとえば水添ヒマシ油、有機ペントナイトなどのタレ防止剤、着色剤、老化防止剤、接着付与剤などがあげられる。

このようにしてえられる本発明の組成物は、接着剤、粘着剤、塗料、塗膜防水剤、密封材組成物、型取り用材料、注型ゴム材料、発泡材料などとして有用に使用することができる。

たとえば建築用シーリング剤として適用するばあい、本発明に用いる組成物に炭酸カルシウム、タルク、カオリンなどの無機充填剤を通常10~300部加え、さらに必要に応じて酸化チタン、カーボンブラックなどの顔料や紫外線吸収剤、ラジカル連鎖禁止剤などの老化防止剤を適量加えたのち、ニーダーやペイントロールなどで充分均一に混練したものを施工して空気中の湿気にさらすことによって硬化させ、良好な特性を示すゴム弾性体がえられる。

次に本発明の組成物を実施例に基づき具体的に説明する。

合成例 1

アリルエーテル基を全末端の97%に導入した平均分子量約8000のポリオキシプロピレン系重合体800gを攪拌機付耐圧反応容器に入れ、メチルジメトキシシラン19gを加えた。ついで塩化白金酸触媒溶液($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の8.9gをイソプロピルアルコール18mlおよびテトラヒドロフラン100mlに溶解させた溶液)0.34mlを加えたのち80℃で8時間反応させた。

反応溶液中の残存水素化ケイ素基の量をIRスペクトル分析法により定量したところ、ほとんど残存していなかった。またNMR法により反応性ケイ素基の定量をしたところ、分子末端に

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{CH}_2\text{O})_n \text{Si} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-基} \end{array}$$

1.7個有するポリオキシプロピレン系重合体がえられた。

実施例 1～8 および比較例 1～2

合成例1で合成した重合体100gに、充填剤として炭酸カルシウム(白石工業製、商品名

CCR) 120g、二酸化チタン(石原産業製、商品名R820)20g、接着付与剤としてアミノシラン(信越化学工業製、商品名KBM 802)2g、硬化促進剤としてジブチルスズジアセチルアセトナート(日東化成製、商品名U-220)2g、可塑剤、1価シラノール系化合物および空気酸化硬化型化合物として第1表に示すものをそれぞれ50g、2gおよび5gを加え、3本ペイントロールにて充分混練混合したのち、厚さ3mmのシート状物を作製した。

えられたシート状物を23℃で1日硬化させたのち、アルキッドペイントを2種(オランダのSikkens社製のもので商品名Rubbol A2およびロックペイント製のもので商品名ロックコート)硬化物表面に別々に塗布し、23℃で第1表に示す日数おいたばあいのペイントの硬化性をしらべた。結果を空気酸化硬化型化合物を添加しないばあいとともに第1表に示す。

なお、第1表中のポリエーテルは両末端がアリルエーテル基で、 $\text{Pn} = 5200$ 、 $\text{Pn}/\text{Pn} = 1.6$ の

オキシプロピレン重合体、DOPは大八化学製のジ(2-エチルヘキシル)フタレート(HW 391)である。

また、第1表中の評価の5は塗布したペイントが完全に硬化したこと、4は塗布したペイントが硬化するが、表面にべたつきが少し残ること、3は塗布面に指をつけるとわずかにペイントが指先につくこと、2は一部硬化してきているが、塗布面に指をつけるとペイントが指先につくこと、1は塗布したペイントが増粘してきていること、0は塗布したペイントにまったく変化がない(未硬化である)ことを表わす。

つぎに同様にしてえられたシート状物を23℃で1日間養生したのち屋外に暴露し(南面45度傾斜)、ほこりの付着状態を観察した。結果を空気酸化硬化型化合物を添加しないばあいとともに第1表に示す。

なお、第1表中のほこり付着性評価における○はほこりがほとんど付着しない、△はほこりが少し付着する、×はほこりがかなり付着する

を表わす。

また、JIS A 5758に準拠してH型引張り特性(基材はガラス)をしらべた。結果を第1表に示す。

[以下余白]

第 1 表

実施例 番 号	可塑剤	1価シラノー ル系化合物	空気酸化 硬化型 化合物	アルキッド塗料硬化性						H型引張り特性			ほこり付着性 (屋外曝露)	
				Rubbo1 AZ			ロックコート			M ₁₀₀ *1 (kg/cm ²)	T _B *1 (kg/cm ²)	E _B *1 (%)	1カ月後	2カ月後
				1日	3日	7日	1日	3日	7日					
1	ポリエーテル	ヘキサメチルジシラザン	アマニ油	2	3	3	2	4	4	3.1	8.2	480	○	△
2	"	"	液状1,4-ポリブタジエン	4	4	5	4	5	5	2.9	8.4	420	○	○
3	"	"	液状1,2-ポリブタジエン	4	5	5	4	5	5	3.0	8.2	400	○	○
4	"	"	桐油	4	5	5	4	5	5	3.1	8.2	430	○	△
5	DOP	"	アマニ油	0	0	2	0	1	3	2.9	8.4	440	○	△
6	"	"	液状1,4-ポリブタジエン	0	1	3	0	2	3	2.8	7.9	450	○	○
7	"	"	液状1,2-ポリブタジエン	0	1	2	0	1	3	2.8	7.8	430	○	○
8	"	"	桐油	0	1	3	0	2	3	3.0	8.1	480	○	△
比較例 1	ポリエーテル	"	—	1	2	3	2	3	3	3.2	8.1	420	△	×
比較例 2	DOP	"	—	0	0	0	0	0	0	3.0	7.9	440	△~×	×

*1 M₁₀₀ : 100 %伸長時応力(100%モジュラス)、T_B : 破断時強度、E_B : 破断時伸び

【発明の効果】

本発明の組成物は硬化物のモジュラスを低いままに保ち、表面へ塗装したアルキッド塗料の硬化性およびほこり付着性を改善することができる。

特許出願人 鐘淵化学工業株式会社
代理人 弁理士 朝日奈宗太 ほか1名

宗太
奈
宗
太